

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 12. — Cl. 6.

N° 946.028

Procédé pour obtenir sur des objets en verre ou autres matières céramiques une couche conductrice d'électricité et applications de ce procédé.

Société : CORNING GLASS WORKS résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 mai 1947, à 13^h 30^m, à Paris.

Délivré le 6 décembre 1948. — Publié le 20 mai 1949.

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1^{re} le 2 mai 1946, au nom de M. John McKinney Mochel; la 2^e le 18 décembre 1946, au nom de M. Edwin M. Guver. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à des perfectionnements aux résistances électriques sous forme d'articles en verre ou autre corps siliceux comportant des revêtements d'oxydes conducteurs d'électricité du genre connu sous le nom de revêtement irisé, elle vise également les procédés de fabrication et d'utilisation de ces articles ou corps.

Lorsqu'un corps en verre ou autre matière vitreuse est chauffé et mis en contact avec certains sels métalliques sous forme de vapeurs ou de solutions pulvérisées de ces sels, il se forme une couche d'oxyde iridescente fortement adhérente sur la surface. Ce procédé est connu sous le nom d'irisage parce que les revêtements ainsi obtenus sont irisés par suite de l'interférence des ondes lumineuses réfléchies par les couches extrêmement minces d'oxyde.

L'application de l'irisage en vue de la production d'objets décoratifs est très ancienne et l'on utilise à cet effet des sels d'étain et de fer. On s'est rendu compte dans un passé plus récent que les revêtements irisés présentent une résistivité électrique permettant leur utilisation dans certaines applications électriques nécessitant des résistances modérément élevées, par exemple comme revêtements d'isolateurs élec-

triques de haute tension en vue de diminuer le gradient de potentiel sur la surface de l'isolant et d'éviter ainsi les effluves (effets Corona) et les parasites radio-électriques qui en résultent.

Les revêtements irisés obtenus avec les sels d'autres métaux notamment de fer, de titane, de tantale, de columbium, d'aluminium, d'antimoine, de zirconium, de thorium, de thallium et de chrome, présentent au contraire des résistivités électriques tellement élevées qu'ils sont pratiquement non-conducteurs.

L'objet principal de la présente invention est un procédé de production sur des articles en verre ou autre matière siliceuse des revêtements conducteurs d'électricité qui sont incorporés d'une façon permanente dans la surface de verre ou d'autre matière similaire, ces articles devant présenter une haute stabilité chimique et thermique et leurs revêtements, des résistivités électriques suffisamment basses pour permettre leur utilisation dans des appareils électriques de chauffage, pour la fusion, le ramollissement et le travail du verre, et pour d'autres applications nécessitant le passage par le verre d'un courant électrique.

Le procédé suivant l'invention permet de réaliser un corps en verre ou autre corps siliceux

avec sur la surface un revêtement irisé contenant un corps composé à base d'étain comme composante principale et comportant des bornes espacées l'une de l'autre sur le corps et reliées 5
5 au revêtement pour l'application à celui-ci d'une différence de potentiel électrique. Le revêtement irisé présente de préférence une résistivité électrique suffisamment faible pour produire un effet d'échauffement utilisable lorsque 10
10 ladite différence de potentiel est appliquée.

Généralement la résistivité électrique du revêtement irisé ne doit pas dépasser 1.000 ohms par carré. (La notion de résistivité exprimée en ohms par carré sera précisée ci-dessous.)

15 Le revêtement irisé suivant l'invention peut contenir un oxyde d'antimoine aussi bien qu'un oxyde d'étain. L'introduction d'antimoine permet de réduire la résistivité électrique du revêtement et les pellicules ou revêtements irisés 20
20 obtenus par un mélange de sels d'étain et d'antimoine ont des résistivités électriques de l'ordre de vingtième seulement des résistivités de pellicules ou revêtements similaires obtenus avec les sels d'étain seuls.

25 Les revêtements irisés peuvent comporter également des oxydes d'autres métaux, par exemple de zinc, de manganèse et de cobalt qui donnent un autre moyen de contrôle de la résistivité du revêtement.

30 L'invention comprend aussi un procédé de chauffage passage de courant dans une pellicule conductrice irisée déposée sur du verre ou une autre base siliceuse. Dans ce procédé il est possible de donner au revêtement irisé une résistance électrique appropriée et de le faire tra- 35
35 verser par un courant électrique suffisant pour fondre ou pour amollir le verre au moyen de la chaleur développée.

Une pièce de base non poreuse ou vitreuse 40
40 en verre ou en une autre matière siliceuse peut être munie d'un revêtement conducteur d'électricité suivant la présente invention en traitant à chaud cette pièce de base par un brouillard ou une vapeur de chlorure d'étain ou d'autre 45
45 sel d'étain ou d'un mélange de sels d'étain et d'un ou plusieurs autres métaux comme déjà dit ci-dessus. La pièce revêtue peut être introduite comme un conducteur dans un circuit électrique de tension convenable.

50 Les circuits électriques contenant les pièces de base revêtues suivant l'invention sont utilisables pour une grande variété d'applications

dépendant de la tension à appliquer et, dans le cas d'appareils de chauffage électrique, de la température que l'on désire atteindre. Parmi 55
55 ces applications, il y a le ramollissement ou la fusion du verre afin de permettre à celui-ci d'être travaillé à nouveau. Il est bien connu que le verre est un diélectrique aux températures ordinaires, mais que sa conductibilité 60
60 augmente avec la température et chauffé à un certain point il peut conduire suffisamment de courant pour se ramollir ou pour entrer en fusion, ce qui permet d'effectuer diverses opérations telles que le modelage, le poinçonnage, le 65
65 découpage, la soudure ou le scellement. Par l'application de tensions électriques suffisamment élevées au revêtement conducteur suivant l'invention, il est possible de porter des objets en verre à des températures où le courant élec- 70
70 trique prend dans le verre des valeurs suffisantes pour le fondre ou le ramollir suffisamment en vue d'un travail à subir. En appliquant aux revêtements des tensions moins élevées les articles suivant l'invention peuvent être utilisés 75
75 comme éléments chauffants dans diverses applications.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre de quelques modes de réalisation et 80
80 d'application choisis uniquement à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 représente schématiquement un circuit pour la soudure électrique de deux 85
85 plaques de verre, suivant l'invention:

La figure 2 est une coupe à plus grande échelle suivant la ligne 2-2 de la figure 1;

La figure 3 est une vue en plan d'une plaque de verre munie d'un revêtement conducteur 90
90 d'électricité suivant l'invention:

La figure 4 est une coupe suivant la ligne 4-4 de la figure 3 montrant le revêtement conducteur avec une épaisseur nettement exagérée: 95
95

La figure 5 est une élévation partiellement en coupe d'un appareil pour l'irisation de feuilles de verre suivant l'invention:

La figure 6 est une courbe représentant la variation de la résistivité électrique de revête- 100
100 ments irisés étain-antimoine en fraction de la teneur en antimoine:

La figure 7 est une courbe représentant la variation de la résistivité électrique de pellicules

irisées étain-antimoine en fonction de l'épaisseur;

La figure 8 est une élévation en coupe d'un appareil de chauffage électrique, un grille-pain, 5 suivant l'invention.

Suivant le mode de réalisation choisi et représenté par les figures 1 et 2, un bâton de verre 10, portant un revêtement conducteur d'électricité 11 à base d'oxyde d'étain, est 10 placé dans l'angle formé par les bords adjacents de deux plaques de verre 12 et 13. Ses électrodes 14 et 15 en tungstène ou autre matériau réfractaire conducteur en contact avec le revêtement 11 aux extrémités opposées du 15 bâton 10, formant un circuit électrique avec le revêtement 11 et un dispositif d'alimentation électrique comprenant un transformateur 16, une inductance réglable 17 et un auto-transformateur 18 lui-même connecté à une source de 20 courant (non représentée) de 220 volts, 60 cycles/secondes.

Le revêtement 11 est représenté avec une épaisseur très exagérée, son épaisseur réelle étant tellement petite que le revêtement est 25 iridescent.

Lorsqu'une tension de l'ordre de 400 volts par centimètre est appliquée aux électrodes 14 et 15, le revêtement 11 et le bâton 10 sont rapidement chauffés au rouge, ce qui rend le bâton 30 10 lui-même conducteur et il se trouvera traversé par un courant suffisant pour entrer en fusion et pour former une soudure entre les plaques 12 et 13. L'auto-transformateur 18 et l'inductance 17 étant ajustés de façon à éviter 35 un appel de courant excessif lorsque le verre s'échauffe. Pour cette application le revêtement 11 doit présenter une résistance relativement élevée de préférence égale ou supérieure à 1.000 ohms par carré.

40 Sur les figures 3 et 4 une plaque de verre 20 porte des bandes métallisées 21 et 22 en argent, des bandes métallisées superposées 23 et 24 en platine et un revêtement iridescent 25 recouvrant les bandes 23 et 24 (tous ces éléments 45 étant représentés avec des épaisseurs très exagérées) ledit revêtement comprenant de l'oxyde d'étain qui est conducteur d'électricité. Le revêtement 25 qui est en contact électrique avec les bandes métallisées 21, 22, 23 et 24 est con- 50 necté par des pinces 26 et 27 à une source de courant (non représentée).

Les bandes métallisées sont formées par

application sur la plaque de verre au voisinage de ses bords d'étroites bandes d'une composition de métallisation à base d'argent et en brû- 55 lant celle-ci sur le verre, suivant un procédé connu. On applique ensuite d'étroites bandes d'une composition de métallisation à base de platine de façon à recouvrir le verre au voisinage des bandes d'argent et à recouvrir égale- 60 ment ces bandes d'argent, du moins partiellement. On fait brûler ensuite la composition de platine suivant ledit procédé connu. Les compositions de métallisation à platine et à argent connues sous le nom de brillants métalliques 65 sont des marchandises courantes sur le marché.

Les revêtements conducteurs 11 et 25 sont appliqués en chauffant le verre à 600°-700° C. et en l'exposant pendant dix à vingt secondes ou plus, et pendant qu'on le chauffe encore, à 70 des vapeurs de chlorure d'étain ou à un brouillard de solution pulvérisée de chlorure d'étain. La résistivité électrique du revêtement peut être variée par variation du temps d'exposition, un temps d'exposition plus long conduisant en gé- 75 néral à des résistivités plus faibles.

Pour obtenir les résultats les meilleurs il y a lieu d'ajuster la résistivité électrique du revêtement à la tension à y appliquer. Pour les utilisations à des températures relativement 80 basses, comme la fenêtre auto-chauffante de la figure 3, il est préférable d'adopter une résistivité électrique de 100 ohms par carré. Dans ces conditions on peut utiliser des tensions égales ou inférieures à 100 volts. 85

Les pellicules ou revêtements conducteurs suivant la présente invention sont composés de préférence de mélange d'oxydes, contenant un oxyde d'étain avec une proportion en poids de 0,001 % à 15 % environ d'oxyde d'antimoine. 90 Leurs résistivités électriques sont influencées par divers facteurs comprenant l'épaisseur des pellicules, la présence de faibles quantités d'autres oxydes métalliques, la température à laquelle les pellicules sont produites, et les coef- 95 ficients de dilatation relative des pellicules et du verre ou du corps céramique sur lequel elles sont disposées, comme il sera expliqué en détail ci-après. Le terme de « résistivité électrique » appliqué aux pellicules est défini ici comme 100 suit.

La résistance électrique R en ohms d'un conducteur est proportionnelle à la longueur et inversement proportionnelle à la section trans-

versale du conducteur et sa résistivité ou résistance par unité de volume est donnée par la formule :

$$R = \frac{\text{longueur (cm)}}{\text{section (cm}^2\text{)}} \times \rho$$

où ρ (rho) ou résistivité est une constante pour un matériau et une température donnés. Il résulte de ceci que

$$\rho = R \frac{\text{surface}}{\text{longueur}} = \text{ohms} \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}} = \text{ohm cm.}$$

Les pellicules décrites ici sont très minces, leur épaisseur étant en gros de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière rouge ou moindre, et dans les applications envisagées ici on considère cette dimension comme négligeable. En d'autres termes, on considère la résistance électrique d'une pellicule comme proportionnelle à la longueur et inversement, proportionnelle à la largeur de la pellicule, et pour une pellicule carrée la résistivité est arbitrairement sa résistance en ohms, soit :

$$\rho_l = R_l \frac{\text{largeur}}{\text{longueur}}$$

où ρ_l est la résistivité de la pellicule et R_l la résistance de la pellicule. Le terme d'« ohms par carré » est donc utilisé comme l'unité de résistivité des pellicules conductrices décrites ici.

Les pellicules conductrices d'électricité suivant la présente invention peuvent être formées avantageusement sur la surface d'objets en verre, de feuilles de verre par exemple. Elles sont produites de préférence en portant le verre à une température aussi élevée que possible, sans le déformer ou à environ 500° C. ou au-dessus et en pulvérisant une solution contenant les sels métalliques désirés sous forme d'un brouillard fin sur le verre chauffé, pendant un temps suffisant pour produire une pellicule irisée présentant l'épaisseur et la résistivité désirées. Quoiqu'il soit possible de dissoudre directement le pentachlorure d'antimoine (SbCl_5) liquide dans le tétrachlorure d'étain anhydre (SnCl_4) liquide et de vaporiser le mélange ainsi obtenu par un courant d'air dirigé au travers, il est préférable de pulvériser une solution aqueuse de ce mélange contenant de l'acide chlorhydrique libre parce qu'il est possible d'avoir ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur de la pellicule et que d'autres sels métalliques peuvent être introduits ainsi dans la solution à titre d'agents modificateurs comme

il sera montré ci-dessous. Il convient de doser la solution de base comme suit : 100 gr. de pentahydrate de tétrachlorure d'étain ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 50 cm³ d'eau, 10 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux concentré et l'on peut ajouter à ce mélange la quantité désirée de trichlorure d'antimoine et si on le désire d'autres sels métalliques. La solution pulvérisée est dirigée de préférence perpendiculairement sur la surface à couvrir, pendant un temps en général de 10 à 20 secondes, qui dépendra de différents facteurs, notamment le débit de la pulvérisation la concentration de la solution et l'épaisseur que l'on désire donner à la pellicule. Pour des épaisseurs allant jusqu'à 5.500 angstroms, la résistivité électrique d'une pellicule constituée par des oxydes d'étain et d'antimoine diminue linéairement lorsque l'épaisseur augmente. La résistivité électrique peut être mesurée avec un ohmmètre au cours de l'irisation. A cet effet, et pour les utilisations ultérieures impliquant le passage de courants électriques dans la pellicule, on dispose des contacts électriques permanents avec la pellicule sur la plaque de verre avant de procéder à l'irisation. Ceci est réalisé au mieux en métallisant deux bords opposés de la plaque de verre, de préférence en y appliquant une solution de platinisation que l'on fait brûler d'une façon connue pour laisser des bandes adhérentes de platine métallique sur le verre.

La figure 5 illustre le procédé préféré d'irisation. Une plaque de verre 110 munie de bandes platinées 111 (représentées à une échelle exagérée) sur deux bords opposés, forme un carré d'environ 8 centimètres de côté entre les bandes 111. Elle est chauffée uniformément par une plaque chauffante électrique 112. Un pulvérisateur, dont l'ensemble est désigné par 113, et qui est de préférence en verre comprend un récipient 114 contenant la solution à pulvériser de sels d'étain et d'antimoine, un ajutage de pulvérisation 115 et un tube 116 pour l'introduction d'air comprimé dans l'ajutage. Le pulvérisateur est maintenu au-dessus de la plaque de verre 110, de sorte que l'ajutage 115 se trouve à une trentaine de centimètres au-dessus de la plaque de verre. Un ohmmètre 117 est connecté par deux fils de connexion 118 qui peuvent venir en contact électrique avec les bandes 111 (comme indiqué) avant la pulvérisation. A mesure que la pulvérisation s'effectue et qu'une pellicule irisée conductrice est formée sur le

verre, la résistance électrique qui est indiquée par l'ohmmètre décroît à partir d'une valeur initiale infinie, à mesure qu'augmente l'épaisseur de la pellicule. Lorsque la résistance atteint une valeur suffisamment basse, on arrête la pulvérisation en coupant l'alimentation en air comprimé du pulvérisateur 113.

La résistivité électrique de la pellicule irisée est affectée dans une certaine mesure par la température à laquelle elle est formée et l'on obtient des résistivités plus faibles à des températures plus élevées. C'est pour cela qu'il est préférable de chauffer le verre le plus possible sans le déformer. Par exemple, un verre à base de boro-silicate résistant à la chaleur à une température de ramollissement d'environ 800° C. On le maintient de préférence à environ 700° C. au cours de l'irisation.

L'épaisseur de la pellicule irisée peut être jugée d'après la couleur apparente due à l'interférence de la lumière réfléchie par la pellicule. A mesure que l'épaisseur de la pellicule augmente, sa couleur apparente change et l'ordre ou la succession des couleurs est analogue à celle que l'on constate dans les anneaux de Newton bien connus décrite par exemple dans l'ouvrage intitulé : « A treatise on Light » (traité sur la lumière) par R.-A. Houston, Longmans Green & Co. Ltd. (1933), page 147, comme suit :

- 1^{er} ordre : blanc, jaune, rouge;
- 2^{me} ordre : violet, bleu, vert, jaune, rouge;
- 3^{me} ordre : pourpre, bleu, vert, jaune, rouge;
- 4^{me} ordre : vert, rouge;
- 5^{me} ordre : vert-bleu, rouge;
- 6^{me} ordre : vert-bleu, rouge pâle;
- 7^{me} ordre : vert-bleu, rougeâtre-blanc.

Evidemment, une pellicule d'épaisseur uniforme n'apparaîtra que sous une seule couleur à la fois. Une légère non-uniformité dans l'épaisseur de la pellicule au bord de la plaque présentera une suite suffisante de couleurs différentes pour permettre l'identification de l'ordre d'épaisseur de la partie principale de la couche.

Il est également possible d'iriser une longue bande de verre en dirigeant le jet à une extrémité de la bande et les différents ordres de couleurs se trouveront étalés longitudinalement sur la bande et pourront servir à titre de comparaison. Puisque le rouge indique la fin de chaque ordre, on utilise de préférence cette couleur pour distinguer les ordres successifs. Pour

les applications en question, on peut admettre que la lumière rouge a une longueur d'onde de 6.200 angstroms. Le calcul montre que les épaisseurs en angstroms ont approximativement les valeurs suivantes pour les différents ordres de rouge :

ORDRES.	ANGSTROMS.
1.....	775
2.....	2320
3.....	3870
4.....	5420
5.....	6970

L'effet de l'antimoine sur la résistivité électrique des pellicules irisées d'étain est montré par la courbe de la figure 6 qui représente la résistivité de pellicules irisées du quatrième ordre composées d'oxydes d'étain et d'antimoine et déposées sur du verre au boro-silicate, en fonction du pourcentage en poids d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) calculé d'après les solutions utilisées pour produire les pellicules irisées. Etant donné que la variation de résistivité est très rapide en comparaison de la variation de la teneur en antimoine, la résistivité est représentée suivant une échelle logarithmique pour réduire les dimensions du diagramme afin de permettre une meilleure représentation. On voit que la résistivité décroît très rapidement pour de très petites additions d'oxyde d'antimoine (0,001 % à 0,5 % de Sb_2O_3) et que l'on obtient un minimum de résistivité d'environ 12 ohms par carré pour le quatrième ordre avec environ 1 % de Sb_2O_3 . La résistivité est d'environ 200 ohms par carré, lorsque la teneur en antimoine est d'environ 13 % de Sb_2O_3 . Pour la fabrication d'éléments de résistance pour appareils de chauffage électrique, la teneur d'antimoine de la couche correspondra de préférence à 1 à 10 % de Sb_2O_3 .

La résistivité des couches irisées d'étain-antimoine de composition constante décroît régulièrement lorsque l'épaisseur augmente jusqu'au quatrième ou cinquième ordre. La diminution de résistivité en fonction de l'épaisseur de la couche est illustrée par la courbe de la figure 7 qui représente la résistivité en ohms par carré d'une couche irisée composée d'environ 93,5 % de SnO_2 et de 1,5 % de Sb_2O_3 en fonction de

l'épaisseur de la couche en angstroms pour les pellicules du premier ou quatrième ordre. Pour des épaisseurs supérieures au cinquième ordre, la structure cristalline de la couche tend à se dégrader et la diminution de résistivité devient moins marquée lorsque l'épaisseur augmente. L'augmentation de la teneur d'antimoine de la couche diminue la tendance à la dégradation de sa structure cristalline et rend possible la production d'épaisseurs pouvant aller jusqu'au vingtième ordre (60.000 angstroms) ou au-delà. On a réalisé une pellicule d'étain antimoine d'une épaisseur du treizième ordre contenant environ 1 % de $Sb^{2}O^{3}$ dont la résistivité était de 4 ohms par carré.

Les couches irisées conductrices fabriquées suivant la présente invention présentent une caractéristique qui a une grande importance pour leur utilisation dans des appareils de chauffage électrique, mais qui est aussi en contradiction directe avec les caractéristiques connues des conducteurs électriques en général. La plupart des pellicules de faibles résistances suivant l'invention ont des coefficients de température positifs de résistance, c'est-à-dire que leurs résistivités augmentent légèrement lorsque la température s'élève.

Il est bien connu que les conducteurs métalliques ont des coefficients de température positifs mais que les oxydes métalliques ont des coefficients de température négatifs de la résistance. Il est donc surprenant que les coefficients de température de la résistance des pellicules de faible résistance suivant l'invention aient une valeur positive dans la mesure où elles sont composées d'oxydes métalliques, comme on le voit. C'est d'autant plus surprenant que les pellicules irisées obtenues avec un sel d'étain seul ont des coefficients de température négatifs.

Dans certaines conditions, le coefficient de température de la résistance des nouvelles pellicules irisées peut être négatif. Ceci peut se produire dans des pellicules constituées par des oxydes d'étain et d'antimoine, lorsque la teneur en antimoine est élevée. Cela peut se produire également lorsque d'autres oxydes métalliques sont ajoutés comme modificateurs ainsi qu'il sera exposé plus loin. Ces coefficients de température négatifs de la résistance sont tellement faibles toutefois que les pellicules sont utilisables pour les applications envisagées par la présente invention.

Il a été trouvé aussi que lorsque le coefficient de dilatation thermique de la couche irisée, qui est d'environ 45.10^{-7} centimètres par centimètre par degré C. dépasse de trop le coefficient de dilatation thermique du support en verre ou en céramique sur lequel on a déposé la couche, le coefficient de température de la résistance de la couche peut être négatif si la teneur d'antimoine est basse et si la couche est relativement épaisse. Par exemple sur un verre fortement siliceux ayant un coefficient de dilatation thermique d'environ 8.10^{-7} centimètres par centimètre par degré C., une pellicule irisée d'étain-antimoine du quatrième ordre contenant environ 1 % de $Sb^{2}O^{3}$ a un coefficient de température négatif de la résistance et ce coefficient devient positif pour une épaisseur plus faible du premier ordre par exemple ou bien pour une teneur en antimoine quelque peu plus élevée, soit d'environ 5 % de $Sb^{2}O^{3}$ par exemple. Les coefficients de température de la résistance de couches d'étain-antimoine à faible résistance déposées sur du verre au boro-silicate ayant un coefficient de dilatation thermique d'environ 33.10^{-7} centimètres par centimètre par degré C. présente d'habitude des valeurs positives et ces articles sont particulièrement indiqués pour les appareils électriques de chauffage. On croit que les coefficients de température négatifs de la résistance dus aux différences entre les coefficients de dilatation résultent de contraintes dans la couche irisée par suite de la dilatation différentielle entre la couche et son support lorsque la température augmente. Des teneurs en antimoine d'environ 1 à 2 % ou davantage de $Sb^{2}O^{3}$ semblent raidir la couche ou diminuer de quelque autre façon l'effet des dilatations différentielles.

Un coefficient de température positif ou nul de la résistance est important pour des revêtements qui sont à utiliser pour la production de chaleur parce que cela évite des échauffements locaux et des arcs qui pourraient détruire le revêtement. Jusqu'à présent, seuls les revêtements métallisés ou de minces couches de métal sur du verre ou de la céramique servaient à cet usage. Ces revêtements métallisés ont des résistivités électriques qui ne dépassent pas environ 10 ohms par carré et il est désirable de réaliser des résistivités plus élevées. Les revêtements irisés suivant l'invention peuvent être obtenus avec des résistivités électriques prédéterminées

s'échelonnant entre environ 10 ohms par carré ou moins à environ 200 ohms par carré.

Une autre caractéristique importante des pellicules irisées conductrices suivant la présente invention est leur grande transparence à la lumière visible. Avec des teneurs en antimoine faible, 1 % de Sb_2O_3 ou moins, ces pellicules sont sensiblement transparentes et pratiquement dépourvues de couleur à la lumière transmise. Toutefois, lorsque la teneur en antimoine est augmentée, la pellicule prend une couleur bleue qui devient plus foncée à mesure que croît la teneur d'antimoine et avec environ 15 % de Sb_2O_3 la pellicule transmet une couleur bleu nuit profonde et présente une transmission visible généralement faible.

Pour la fabrication d'éléments chauffants transparents, pour des grilles-pain, par exemple, qui doivent fonctionner à des températures d'environ 350° C. ou plus sur une tension de secteur de 110 volts, il faut une résistivité électrique d'environ 40 ohms par carré et il résulte de ce qui précède que les pellicules irisées constituées par des oxydes d'étain et d'antimoine se trouveront colorées dans ce cas, puisqu'elles devront contenir environ 7 % de Sb_2O_3 . Pour de tels usages, la résistivité électrique de la pellicule irisée peut être contrôlée avantageusement par l'addition à la solution d'irisation d'autres sels métalliques qui augmenteront la résistivité des pellicules de la quantité désirée sans diminuer leur transmission pour la lumière visible. Tout métal, dont le sel s'hydrolyse dans l'eau seule pour précipiter l'oxyde métallique correspondant, peut être utilisé sans amener de coloration sensible de la pellicule irisée. Ces sels modificateurs sont d'une efficacité quelque peu variable et pour de faibles teneurs en antimoine (1 % au moins de Sb_2O_3) peuvent causer une augmentation très rapide de la résistivité électrique des pellicules irisées d'étain-antimoine pour un accroissement de sel incorporé relativement faible. Lorsque la teneur en antimoine de la pellicule irisée est accrue, l'effet du sel modificateur est diminué de sorte que des proportions plus grandes pouvant aller jusqu'à 20 % de sel modificateur peuvent être tolérées et le contrôle de résistivité électrique devient ainsi plus souple. Des sels de vanadium, de fer, de cuivre et de zinc produisent même en faibles quantités un accroissement particulièrement rapide de la résistivité électrique de la pellicule

irisée. Les pellicules contenant de l'oxyde de zinc font de bons contacts électriques avec les métallisations en platine et présentent des résistances de contact faibles ou nulles, ce qui les rend désirables du point de vue commercial. Les sels de manganèse, de cobalt et de nickel sont moins efficaces et ceci peut les faire préférer parce que permettant un contrôle plus précis de la résistivité électrique de la pellicule irisée.

Le chlorure de manganèse est particulièrement avantageux de ce point de vue non seulement parce qu'il produit une augmentation plus progressive de la résistivité électrique de la pellicule irisée, mais aussi parce qu'il apporte une atténuation notable et inattendue de la couleur due à de fortes teneurs d'antimoine, sans donner lui-même aucune coloration sensible à la pellicule; par exemple une pellicule d'étain-antimoine de quatrième ordre contenant environ 3 % de Sb_2O_3 et ayant une résistivité électrique d'environ 15 ohms par carré présente une couleur nettement bleue à la lumière transmise. Une pellicule similaire contenant une addition d'environ 10 % de MnO_2 a une résistivité électrique d'environ 23 ohms par carré et elle est sensiblement transparente et sans couleur.

Dans les exemples suivants qui illustrent le mode de réalisation préféré de l'invention, les solutions respectives étaient pulvérisées pendant 15 secondes sur des plaques de verre au borosilicate résistant à la chaleur, chauffées à environ 700° C., à moins de spécification contraire.

La résistance électrique des pellicules irisées obtenues était mesurée et d'autres caractéristiques étaient notées comme il est exposé ci-après :

Exemple 1. — La solution comportait 100 grammes de $SnCl_4$, $5H_2O$, 0,0625 gramme $SbCl_3$, 50 cm³ de H_2O et 10 cm³ de HCl , équivalant à 99,91 % de SnO_2 et 0,09 % de Sb_2O_3 . La pellicule du cinquième ordre était sans couleur à la lumière transmise et avait une résistivité électrique de 24 ohms par carré et un coefficient de température positif de la résistance.

Exemple 2. — La solution comportait 100 grammes de $SnCl_4$, $5H_2O$, 0,5 grammes de $SbCl_3$, 50 cm³ de H_2O et 10 cm³ de HCl , équivalant à 99,26 % de SnO_2 et 0,74 % de Sb_2O_3 .

La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 12 ohms par carré et un coefficient de température positif.

5 *Exemple 3.* — La solution se composait de 100 grammes de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 grammes de SbCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 94,5 % de SnO_2 et 5,5 % de Sb_2O_3 . La pellicule du quatrième ordre était bleue et
10 avait une résistivité électrique de 21 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Exemple 4. — La solution se composait de 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 8 gr. de SbCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 89,4 % de SnO_2 et 10,6 % de Sb_2O_3 . La pellicule du
15 troisième ordre était bleue foncé et avait une résistivité électrique de 130 ohms par carré.

Exemple 5. — La solution se composait de 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1 gr. de SbCl_3 , 8 gr. de MnCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$, 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 91,3 % de SnO_2 , 1,3 % de Sb_2O_3 et 7,1 % de MnO_2 . La durée de pul-
20 vérisation était de 12 secondes. La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 32 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Exemple 6. — La solution se composait de 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr. de SbCl_3 , 16 gr. de MnCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$, 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de
30 HCl , équivalant à 81,8 % de SnO_2 , 4,9 % de Sb_2O_3 et 13,3 % de MnO_2 . La pellicule du troisième ordre était sensiblement sans couleur et avait une résistivité électrique de 36 ohms par carré et un coefficient de température po-
35 sitif.

Exemple 7. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1,5 gr. de SbCl_3 , 1 gr. de V_2O_5 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 95,7 % de SnO_2 , 2,1 % de Sb_2O_3 et
40 2,2 % de V_2O_5 . La pellicule de quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 42 ohms par carré.

Exemple 8. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 0,5 gr. de SbCl_3 , 0,5 gr. de BiCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 98,4 % de SnO_2 , 0,7 % de Sb_2O_3 et 0,9 % de Bi_2O_3 . La pellicule de quatrième
45 ordre avait une légère teinte brune et une résistivité électrique de 50 ohms par carré et un coefficient de température négatif qui devient positif vers 250°C .
50

Exemple 9. — La solution comportait 100 gr.

de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr. de SbCl_3 , 4 gr. de BiCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 93,6 % de SnO_2 , 5,3 % de Sb_2O_3 et 6,1 % de Bi_2O_3 . La pellicule du quatrième ordre
55 avait une légère teinte brune et une résistivité de 36 ohms par carré et un coefficient de température négatif qui devenait positif vers 150°C .
60

Exemple 10. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr. de SbCl_3 , 6 gr. de BiCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 86 % de SnO_2 , 5,1 % de Sb_2O_3 et 8,9 % de Bi_2O_3 . La pellicule du quatrième
65 ordre avait une teinte brunâtre et une résistivité électrique de 75 ohms par carré.

Exemple 11. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 2 gr. de SbCl_3 , 8 gr. de CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de
70 HCl , équivalant à 91,4 % de SnO_2 , 2,7 % de Sb_2O_3 et 5,9 % de Co_2O_3 . La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 32 ohms par carré et un coefficient de température positif.
75

Exemple 12. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr. de SbCl_3 , 1 gr. de ZnCl_2 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 93,2 % de SnO_2 , 5,5 % de Sb_2O_3 et 1,3 % de ZnO .
80

La pellicule du quatrième ordre était bleue à la lumière transmise et avait une résistivité électrique de 31 ohms par carré et un coefficient de température positif.

La pellicule du quatrième ordre de la même 85 composition était appliquée sur une plaque carrée de 5 cm. de côté de verre fortement siliceux d'un coefficient de dilatation thermique d'environ 8.10^{-7} cm. par cm. par degré C. La pellicule avait une résistivité de 42 ohms par
90 carré. En faisant passer dans la pellicule pendant quelques minutes un courant alternatif dissipant 300 watts sous une tension de ligne de 110 volts, la température mesurée avec un pyromètre optique, s'élève à 325°C . et la résistivité
95 électrique s'élève à 56 ohms par carré. En coupant le courant et en laissant refroidir la plaque jusqu'au retour à la température ambiante, la résistivité reprend la valeur de 42 ohms par carré. Sept cycles de chauffage par passage de
100 courant, suivis de refroidissement à la température ambiante ne produisent aucun changement substantiel des résistivités respectives et autres propriétés.

Exemple 13. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1 gr. de SbCl_3 , 1 gr. de FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 93 % de SnO_2 , 1,4 % de Sb_2O_3 et 0,6 % de Fe_2O_3 . La pellicule du cinquième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 28 ohms par carré et un coefficient de température nul.

Exemple 14. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 2 gr. de SbCl_3 , 4 gr. de CoCl_2 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 94,1 % de SnO_2 , 2,3 % de Sb_2O_3 et 3,1 % de CO_2O_2 . La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 24 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Exemple 15. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1 gr. de SbCl_3 , 8 gr. de NiCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 92,5 % de SnO_2 , 1,4 % de Sb_2O_3 et 6 % de Ni_2O_3 . La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 45 ohms par carré.

Exemple 16. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1 gr. de SbCl_3 , 1 gr. de ThCl_4 , 50 cm^3 de H_2O , 10 cm^3 de HCl , équivalant à 97 % de SnO_2 , 1,4 % de Sb_2O_3 et 1,6 % de ThO_2 . La pellicule du troisième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 13 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Exemple 17. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 1 gr. de SbCl_3 , 0,5 gr. de CuCl_2 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 97,9 % de SnO_2 , 1,4 % de Sb_2O_3 et 0,7 % de CuO . La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 25 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Exemple 18. — La solution comportait 100 gr. de SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr. de SbCl_3 , 4 gr. de CrCl_3 , 50 cm^3 de H_2O et 10 cm^3 de HCl , équivalant à 94,4 % de SnO_2 , 1,4 % de Sb_2O_3 et 4,2 % de Cr_2O_3 . La pellicule du quatrième ordre était sans couleur et avait une résistivité électrique de 13 ohms par carré et un coefficient de température positif.

Les pellicules irisées conductrices suivant la présente invention ont une bonne stabilité chimique et leurs propriétés électriques subissent peu ou pas de changements par suite des con-

ditions extérieures. Ceci est démontré par les exemples suivants :

Exemple 19. — Une plaque de verre au borosilicate ayant un coefficient de dilatation thermique de $33,10^{-7}$ cm. par centimètre par degré C. était munie d'une bande platinée suivant chacun de leurs bords opposés de sorte que la surface comprise entre les bandes était de 19 cm^2 (3 pouces carrés). La plaque était irisée ensuite avec la solution de l'exemple 12 jusqu'à obtention d'une couche irisée du troisième ordre environ sur et entre les bandes platinées. La résistivité électrique initiale de la pellicule irisée était de 39 ohms par carré. La pellicule chauffée à une température de 350°C . pendant 100 heures par passage d'un courant électrique alternatif correspondant à 1,73 watts par cm^2 sous une tension appliquée que l'on faisait varier entre 61 à 63 volts pour maintenir une puissance absorbée constante. A la fin de ce traitement la résistivité était de 33 ohms par carré.

Exemple 20. — Une plaque de verre irisée similaire en tous points à celle décrite dans l'exemple 19 était trempée suivant un procédé connu, après l'irisage, par chauffage à une température comprise entre les points de transformation (strain-point) et de recuit et en le refroidissant ensuite par un courant d'air froid. La plaque était chauffée ensuite pendant 494 heures à une température de 400°C . par passage d'un courant alternatif dissipant 2,2 watts par cm^2 sous une tension appliquée de 63 à 66 volts. La résistivité initiale de la pellicule à 400°C . était de 34,2 ohms par carré. Après 110 heures, la résistivité était 31,4 ohms par carré et à la fin de la période de 494 heures, la résistivité était de 32,6 ohms par carré. La légère diminution de la résistivité était causée par la stabilisation des tensions produites dans la pellicule par la trempe. Une fois stabilisée, la résistivité reste sensiblement constante.

Exemple 21. — Une plaque de verre irisée trempée similaire en tous points à celle décrite dans l'exemple 20 était chauffée à 360°C . par le passage d'un courant alternatif dissipant 1,68 watt par cm^2 . Après stabilisation de la résistivité électrique à 30,7 ohms par carré, la pellicule était chauffée pendant deux heures à 350°C . comme précédemment. Elle était alors refroidie et exposée pendant 30 minutes à de la

vapeur vive puis de nouveau chauffée à 350° C. comme précédemment. Ce chauffage alterné avec l'exposition à la vapeur était poursuivi pendant 21 cycles après quoi la résistivité était

trouvée égale à 38 ohms par carré.

Exemple 22. — Une plaque de verre irisée trempée similaire en tous points à celle décrite dans l'exemple 20 était chauffée à 350° C. par passage d'un courant alternatif dissipant 1.68 watt par cm². Après stabilisation de la résistivité à 33.9 ohms par carré, la plaque était refroidie à la température ambiante et la pellicule irisée enduite de graisse de cuisine. La pellicule était chauffée ensuite comme précédemment pendant environ 30 minutes au cours desquelles la graisse était brûlée, laissant un léger résidu carboné. La plaque était refroidie à nouveau et la pellicule enduite à nouveau de graisse, puis chauffée à nouveau pendant environ 30 minutes pour brûler la graisse. Après 42 cycles de graissage et de chauffage alternés, la résistivité mesurée était de 33.9 ohms par carré.

Exemple 23. — Une plaque de verre irisée trempée similaire en tous points à celle décrite dans l'exemple 20 subit un traitement de graissage et de chauffage comme dans l'exemple 22, excepté que après chaque chauffage le résidu carboné était enlevé de la pellicule par nettoyage au moyen d'une poudre de nettoyage du commerce avant nouveau graissage de la pellicule. La température de chauffage était de 350° C. La résistivité initiale stabilisée à 350° C. était de 32.2 ohms par carré. Après 47 cycles de graissage, de chauffage et de nettoyage alternés, la résistivité mesurée était de 32.2 ohms par carré.

On peut voir d'après les exemples qui précèdent que les corps en verre ou en céramique irisés conviennent particulièrement bien comme éléments chauffants dans des appareils électriques de chauffage, notamment comme plaques chauffantes ou éléments de fours électriques pour buts culinaires, comme grils, grille-pain, fers à repasser, radiateurs, panneaux de fenêtre chauffants, fenêtres de véhicules, pare-brises, panneaux muraux, ou autres éléments similaires. Une caractéristique particulièrement originale des pellicules irisées suivant la présente invention consiste en ce que lorsqu'elles sont déposées sur des plaques de verre transparentes et chauffées par le passage d'un courant élec-

trique, elles émettent plus de chaleur de rayonnement vers l'arrière, c'est-à-dire à travers le verre que par la face externe de la pellicule. Ce fait augmente dans certains cas, leur utilité, particulièrement dans les cas où il peut être désirable d'amener l'élément chauffant au contact de l'élément à cuire comme dans les appareils pour la fabrication de gaufres ou autres produits analogues.

Les pellicules irisées à faibles résistances suivant l'invention peuvent être également utilisées pour d'autres applications que les appareils électriques de chauffage, pour former par exemple des armatures de condensateurs.

A titre d'exemple d'appareils électriques de chauffage réalisés suivant la présente invention on a représenté sur la figure 3 un dispositif comprenant deux plaques de verre 120 comportant sur des bords opposés des bandes platinées 121-122 (représentées à une échelle exagérée) et des pellicules irisées d'étain-antimoine 123 (également exagérées). Les plaques 120 sont maintenues parallèles à une certaine distance l'une de l'autre sur une embase diélectrique 124 au moyen de bandes métalliques 125 qui sont liées aux bandes platinées inférieures 122. Les bandes métalliques 125 sont fixées à la base 124 par des bornes 126 auxquelles est connecté un fil 127 formant un côté d'un circuit électrique. L'autre côté du circuit est connecté électriquement aux bandes platinées supérieures 121. On voit donc que les pellicules irisées 123 sont connectées électriquement en parallèle. Entre les plaques de verre 120 se trouve placée une tranche de pain 128 à griller et l'ensemble du dispositif est entouré par une enveloppe protectrice métallique 129.

RÉSUMÉ :

1° Élément de résistance électrique constitué par un corps en verre ou autre matière siliceuse et comportant sur la surface un revêtement irisé avec comme principal constituant un mélange à base d'étain remarquable notamment par les points suivants séparés ou en combinaison :

a. L'élément comporte des bornes espacées l'une de l'autre sur le corps et connectées par le revêtement en vue de l'application à ce dernier d'une différence de potentiel électrique;

b. Le revêtement irisé présente une résistivité électrique suffisamment basse pour dégager une quantité de chaleur utilisable lorsque la différence de potentiel est appliquée;

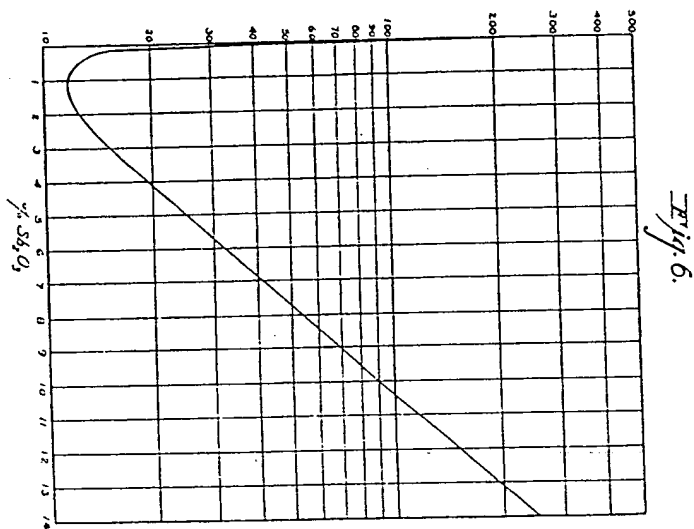
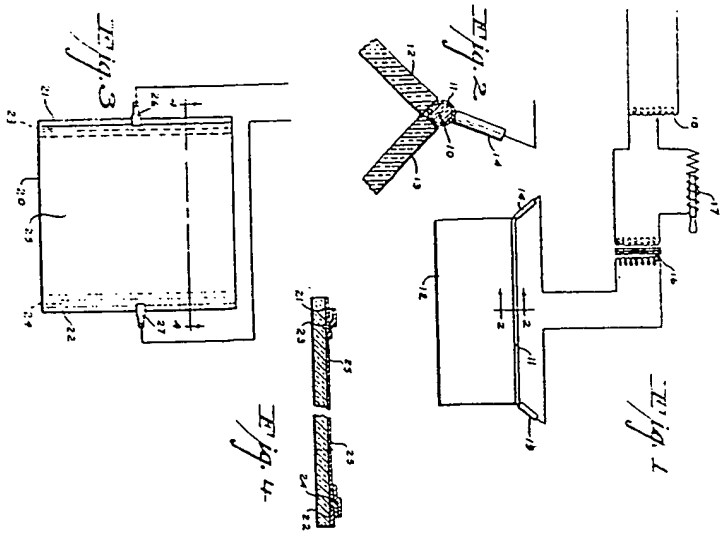
- c. Le revêtement irisé contient de l'oxyde d'étain comme constituant principal;
- d. La résistivité électrique du revêtement irisé ne dépasse pas 1.000 ohms par carré;
- 5 e. Lesdites bornes sont deux pièces métalliques disposées à une certaine distance l'une de l'autre et le revêtement irisé s'étend d'une façon continue à partir d'une zone de contact intime avec l'une desdites pièces métalliques à une
- 10 zone de contact intime avec l'autre;
- f. Le revêtement irisé contient un oxyde d'étain et un oxyde d'antimoine;
- g. La proportion d'oxyde d'antimoine est équivalente à environ 0,001 % à 15 % de
- 15 Sb_2O_3 ;
- h. Plus particulièrement la proportion d'oxyde d'antimoine est équivalente à environ 1 % à 10 % de Sb_2O_3 ;
- i. Le revêtement irisé se compose d'un oxyde
- 20 d'étain d'un oxyde d'antimoine en quantité équivalant à moins de 10 % de Sb_2O_3 , et d'un oxyde d'au moins un autre métal, dont le chlorure est hydrolisable, en quantité correspondant à moins de 20 %;
- 25 j. L'oxyde dudit autre métal utilisé est de l'oxyde de zinc;
- k. L'oxyde dudit autre métal utilisé est un oxyde de manganèse;
- l. L'oxyde dudit autre métal utilisé est un
- 30 oxyde de cobalt;
- m. La pellicule conductrice irisée a une résistivité électrique inférieure à 200 ohms par carré;
- n. La résistivité suivant l'un quelconque des points précédents est disposée dans un circuit
- 35 électrique comprenant une source de courant;
- 2° Procédé pour la fabrication d'éléments de résistance suivant 1° remarquable, notamment par les points suivants séparés ou en combinaison :
- 40 a. On irise un article en verre ou autre matière siliceuse avec un mélange de sels contenant un sel d'étain et un sel d'antimoine en proportions équivalant à environ 0,001 % à 15 % de Sb_2O_3 ;
- 45 b. On inclut dans ledit mélange un oxyde de zinc, de manganèse ou de cobalt.
- 3° Procédé de production de chaleur remarquable notamment par les points suivants séparés ou en combinaison :
- 50 a. On fait passer un courant électrique par une pellicule irisée conductrice d'électricité déposée sur un objet de base en verre ou autre matière siliceuse;
- b. La pellicule irisée comprend de l'oxyde
- 55 d'étain;
- c. La résistance électrique du revêtement irisé d'une part et le courant électrique que l'on y fait passer d'autre part sont choisis de façon que le verre ou autre matière formant le sup-
- 60 port du revêtement soit ramolli ou fondu par la chaleur dégagée.

Société dite : CORNING GLASS WORKS.

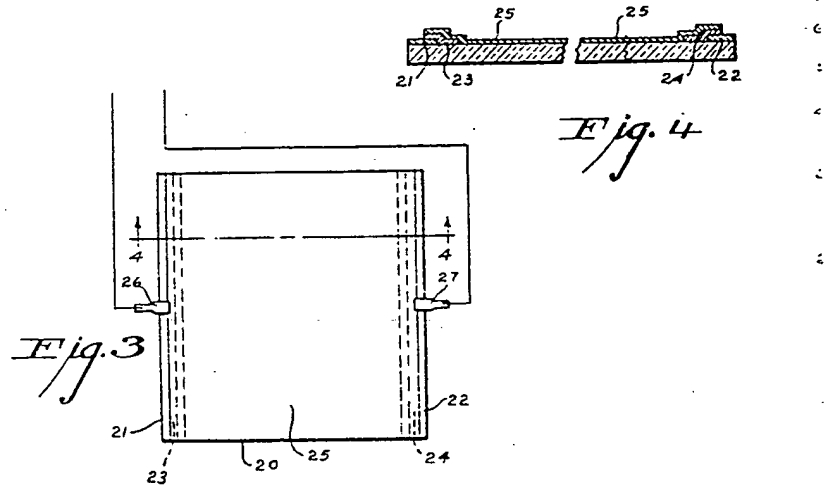
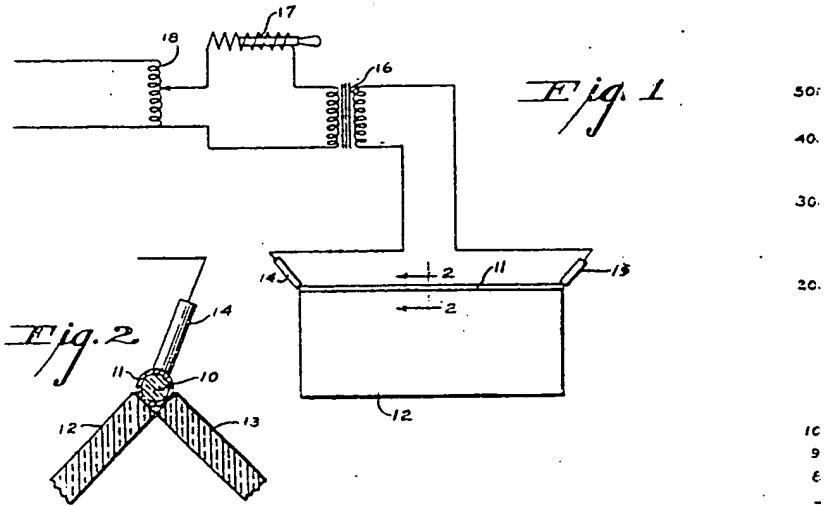
Par procuration :

Cabinet J. BONNET-THIRION.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

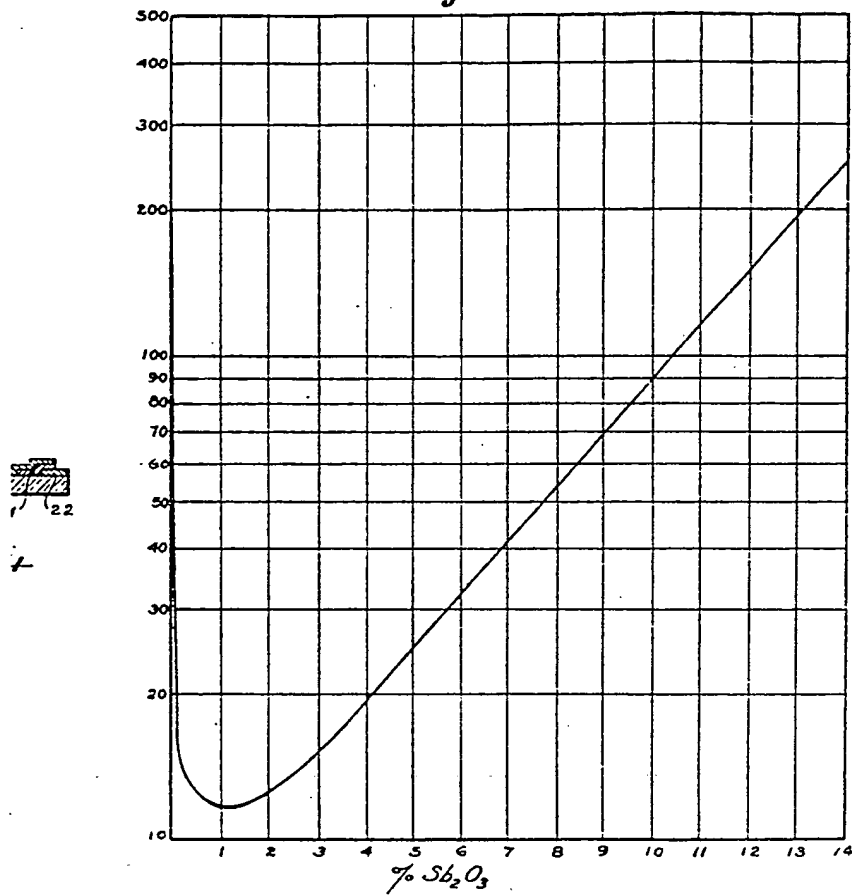


THIS PAGE BLANK (USPTO)

Société dite :
orning Glass Works

2 planches. — Pl. I

Fig. 6.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 7.

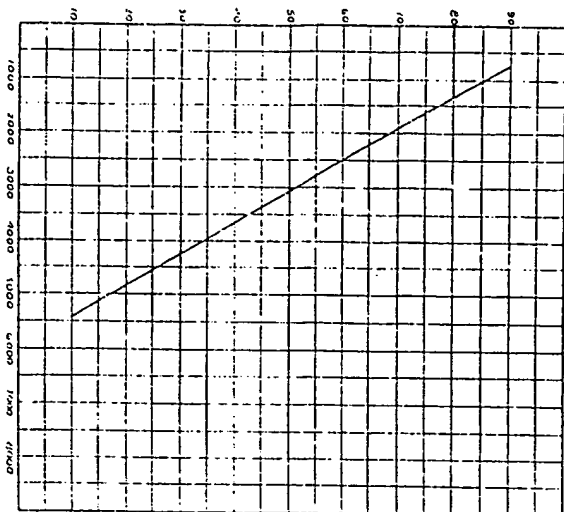


Fig. 5.

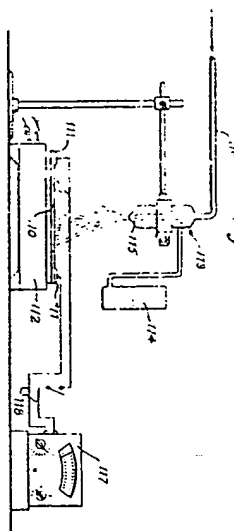
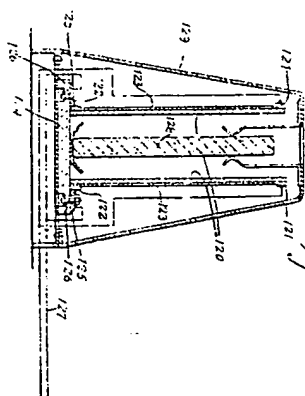


Fig. 8.

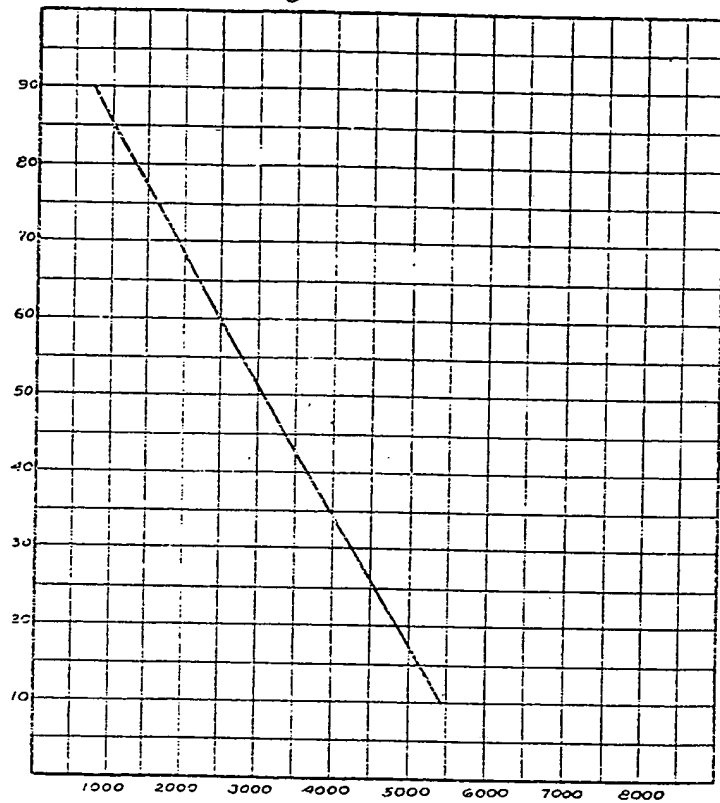


THIS PAGE BLANK (USPTO)

N° 946.026

Société de
Corning Glass

Fig. 7.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 5.

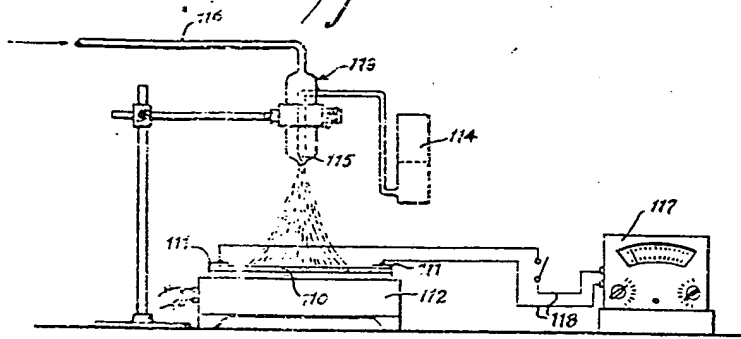
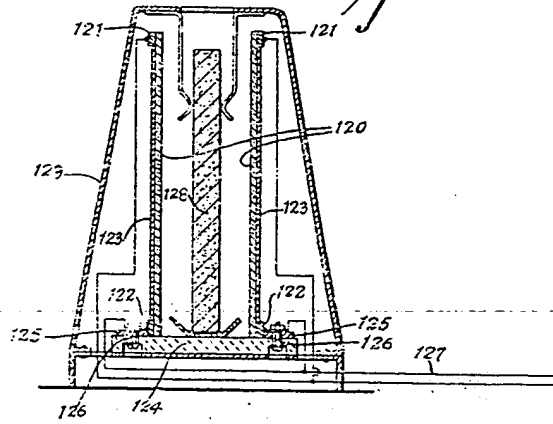


Fig. 8.



THIS PAGE BLANK (USPTO)